1874
Bellouard

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Le 26 *mars* 1874

Pour obtenir le diplôme de pharmacien de première classe

PAR

ALBERT BELLOUARD

Né à Bordeaux (Gironde)

MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

ÉTUDE CHIMIQUE
DE L'ACIDE TARTRIQUE

PARIS

IMPRIMERIE DE E. MARTINET

2, RUE MIGNON, 2

1874

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

ADMINISTRATEURS

MM. Chatin, Directeur.
Bussy, Directeur honoraire.
Buignet, Professeur titulaire.
Planchon, Professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE.

M. Caventou.

PROFESSEURS.

MM. X.	. . . .	Chimie inorganique.
Berthelot.	. . . .	Chimie organique.
Chevallier.	. . . .	Pharmacie galénique.
Baudrimont	. . . .	Pharmacie chimique.
Chatin.	. . . .	Botanique.
A. Milne Edwards.	. . .	Zoologie.
Bouis.	. . . .	Toxicologie.
Buignet.	. . . .	Physique.
Planchon.	. . . .	Histoire naturelle des médicaments.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

MM. Gavarret.
Bouchardat.

AGRÉGÉS.

MM. L. Soubeiran.
Riche.
Bourgoin.

MM. Jungfleisch.
Leroux.
Marchand.

Nota. — *L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats*

A MON PÈRE, A MA MÈRE

A MES SŒURS

A MON FRÈRE ET A MON BEAU-FRÈRE

A LA MÉMOIRE

DE MON BEAU-FRÈRE ÉDOUARD PSZENNY-FAYE

DE MA BELLE-SOEUR SUZANNE BELLOUARD

A MES PARENTS

A MES AMIS

A M. Charles VIGNASSE

Pharmacien,

MON PREMIER MAÎTRE ET MON MEILLEUR AMI

A M. John CASTHELAZ

Pharmacien.

A M. le Docteur BOURGOIN

Professeur agrégé à l'École de pharmacie.

A M. Léon SOUBEIRAN

Professeur agrégé à l'École de pharmacie.

A MES PROFESSEURS

DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

PRÉPARATIONS

GALÉNIQUES.

Cérat de Galien.
Huile de ricin.
Pâte de jujube.
Sirop d'iodure de fer.
Vinaigre anglais.

CHIMIQUES.

Colcothar.
Permanganate de potasse.
Sulfate de manganèse.
Iodure de potassium.
Sulfate de quinine.

ÉTUDE CHIMIQUE

DE

L'ACIDE TARTRIQUE



CHAPITRE PREMIER

APERÇU HISTORIQUE SUR LA DÉCOUVERTE DE L'ACIDE TARTRIQUE.

Vers la deuxième moitié du XVIIIe siècle, les chimistes, étant devenus plus précis dans leurs moyens de recherches, s'occupèrent d'isoler à l'état de pureté les principes immédiats des végétaux : c'est ainsi que furent découverts un grand nombre d'acides organiques; tels sont les acides tartrique, oxalique, malique, citrique, lactique, formique, etc.

Scheele est le premier qui ait fait mention de l'acide tartrique, vers l'an 1770; il indiqua le moyen d'extraire l'acide tartreux du tartre, et de le séparer de la portion de potasse qu'il contient à l'état d'acidule.

Vauquelin, à peu près à la même époque, faisant des expériences sur le tamarin, y trouva cet acide. Il sépara de la gélatine, qui formait un précipité, une liqueur qu'il fit réduire, et vit, par refroidissement, se déposer des cristaux salins de véritable tartrite acidule de potasse.

Van Helmont savait que le tartre qui se dépose dans les vins est déjà contenu dans les raisins. Les recherches de la chimie moderne démontrent l'extrême diffusion de l'acide tartrique dans le règne végétal; on l'y rencontre, en effet, aussi souvent que les acides citrique et malique. Sa présence à l'état libre, ou à l'état

de sel de potasse ou de chaux, a été constatée dans les baies de sorbier n'ayant pas atteint leur maturité, dans la racine de garance, les pommes de terre, les topinambours, l'oseille, les cornichons, les mûres, les ananas, le poivre noir, les feuilles de la grande chélidoine.

En 1789, Muller proposa, comme moyen de préparation de l'acide tartreux, de mélanger ensemble 6 livres de carbonate de chaux et 36 livres d'eau bouillante, de saturer le mélange avec du tartrite acidule de potasse et de filtrer : ce qui reste sur le filtre est du tartrite de chaux. On délaye ensuite ce tartrite de chaux dans beaucoup d'eau. On verse dans ce mélange 6 livres d'acide sulfurique à 1,847 et 6 gros d'acide azotique à 1,25. On chauffe pour que l'acide sulfurique se porte plus facilement sur la chaux, afin de faire du sulfate de chaux. On laisse alors cristalliser; l'acide tartreux ainsi obtenu est blanc et pur.

Vogler, en 1792, s'occupe de l'acide tartreux au point de vue de sa coloration. Il propose de le décolorer complétement au moyen du poussier de charbon.

En 1798, Jobel critique le procédé de Muller pour la préparation de l'acide tartreux et prétend qu'en décomposant ce tartrite acidule de potasse par l'acide sulfurique, on n'obtient, au lieu de l'acide tartreux, que du tartrite acidule régénéré et chargé d'une portion d'acide sulfurique qui lui donne un goût fortement acide.

Lowitz, en 1798, propose un procédé plus avantageux au point de vue du pharmacien, parce que le tartrite de potasse formé s'unit à la matière colorante du tartre, et ne peut en être séparé. Il propose donc de mêler ensemble, dans une bassine de cuivre bien étamée, 15 livres de tartre cru avec 4 livres de craie, et d'y ajouter peu à peu 200 livres d'eau froide. Une fois l'effervescence achevée, on doit faire bouillir le mélange et y jeter tantôt un peu de tartre, tantôt un peu de craie, jusqu'à cessation d'effervescence; on filtre et l'on précipite au moyen d'une solution de muriate de chaux. On décante le liquide coloré, que l'on lave jusqu'à décoloration et jusqu'à ce qu'il passe insipide. On décompose alors ce tartrite de chaux par 8 livres d'acide sulfu-

rique étendu d'autant d'eau. On sépare le liquide du sulfate de chaux, on filtre sur du charbon et on fait cristalliser.

Fabroni, vers 1823, étonné de ce que les chimistes fussent obligés pour obtenir de l'acide tartrique de traiter d'abord la crème de tartre par la chaux et de précipiter ensuite la base terreuse par l'acide sulfurique, eut l'idée de mettre immédiatement en contact l'acide sulfurique avec la crème de tartre.

De nos jours, l'acide tartrique étant employé dans des proportions considérables, soit au point de vue médical, soit au point de vue industriel, les chimistes se sont appliqués à le produire par des procédés moins coûteux. Il a même été obtenu synthétiquement. Ceci fera, du reste, l'objet des chapitres suivants.

Voici en quelques mots quelles ont été les découvertes successives dont ce corps a été l'objet.

Je n'ai jusqu'à présent parlé que de l'acide tartrique ordinaire. Cet acide dévie à droite le plan de polarisation (Biot) : aussi l'a-t-on appelé acide tartrique droit.

En 1819, un fabricant de Thann, M. Kestner, avait obtenu, en traitant les tartres déposés par les vins des Vosges, un acide particulier analogue à l'acide tartrique, avec lequel il est isomère, et qui est aujourd'hui connu sous le nom de racémique ou paratartrique. Cet acide, qui s'était formé par hasard entre les mains de M. Kestner et qui n'avait pu être reproduit depuis, vient d'être obtenu, il y a quelques années, par MM. Duppa et Perkin en fixant de l'oxygène sur l'acide succinique. Il n'exerce aucune action sur la lumière polarisée. Mais M. Pasteur est parvenu à dédoubler cet acide neutre, au point de vue optique, en deux autres, dont l'un dévie à gauche le plan de polarisation, tandis que l'autre le dévie à droite, de telle sorte que les propriétés optiques de ces deux acides se neutralisent réciproquement. Le premier de ces deux acides a été appelé acide tartrique gauche ou lévoracémique; le second est l'acide tartrique droit ou dextroracémique; il est identique avec l'acide tartrique ordinaire.

Indépendamment de ces trois acides, on en connaît un autre qui n'exerce aucune action sur la lumière polarisée : c'est l'acide tartrique inactif.

On connaît donc différents acides qui offrent la composition de l'acide tartrique $C^8H^6O^{12}$, savoir : l'acide tartrique droit, l'acide tartrique gauche, l'acide paratartrique et l'acide tartrique inactif. Il faut ajouter l'acide métatartrique, qui résulte de l'action de la chaleur sur l'acide tartrique.

Dans les chapitres qui vont suivre, nous allons étudier chacun de ces acides au point de vue de leur préparation, de leurs propriétés et de leurs transformations.

CHAPITRE II

PRÉPARATIONS ET PROPRIÉTÉS DES ACIDES TARTRIQUES DROIT ET GAUCHE.

Composition : $C^8H^6O^{12} = C^8H^4O^{10},2HO$ (1)

L'acide tartrique et ses sels donnent des cristaux hémièdres et qui agissent sur le plan de la lumière polarisée ; il se présente sous deux modifications particulières, qui se distinguent par le caractère hémiédrique et le sens du pouvoir rotatoire : nous les appellerons : *acide tartrique droit* et *acide tartrique gauche*. Ces deux modifications présentent entre elles la plus grande ressemblance : même aspect physique, également solubles l'une et l'autre, leur poids spécifique est le même, mais l'un dévie le plan de polarisation à droite, tandis que l'autre le dévie à gauche de la même quantité. Ils ont des formes cristallines identiques dans toutes leurs parties respectives, mais elles ne sont pas superposables, c'est-à-dire que la forme cristalline de l'une est la forme symétrique de l'autre : le cristal de l'acide tartrique droit présenté devant un miroir offre une image qui représente exactement la forme de l'acide tartrique gauche.

En somme, ces deux acides sont identiques pour ce qui n'est pas hémiédrie et sens du pouvoir rotatoire, tant que cependant ces deux acides sont unis à des combinaisons inactives sur la lumière polarisée : ainsi l'acide droit donne très-facilement avec l'asparagine une combinaison cristallisée ; l'acide tartrique gauche ne donne avec elle qu'une liqueur sirupeuse et incristallisable ; les tartrates gauche et droit de quinine, de brucine et de strychnine présentent des différences semblables, etc.

(1) $C = 6$; $H = 1$; $O = 8$.

De ces deux acides, l'acide tartrique droit est le plus anciennement connu, c'est lui qui est employé dans l'industrie et en médecine; c'est donc pa son étude que nous allons commencer.

Acide tartrique droit, ou acide dextroracémique. — Scheele est le premier, en 1770, qui soit parvenu à isoler cet acide; cette découverte marque le début de Scheele dans la carrière scientifique qu'il a tant illustrée depuis.

L'acide tartrique est un acide bibasique et un alcool diatomique. On le forme :

1° En oxydant l'acide succinique par l'intermède de son dérivé bibromé;

2° En oxydant par l'acide nitrique étendu la mannite, les sucres, et spécialement la dulcite et le sucre de lait; la glycérine même en fournit aussi.

Préparation. -- On l'extrait généralement du tartre qui se dépose dans les tonneaux. A cet effet, on commence par purifier ce tartre en le faisant bouillir avec de l'argile, qui s'empare de sa matière colorante, et cristalliser plusieurs fois. Le sel qu'on obtient ainsi, et qu'on appelle communément *crème de tartre*, est du bitartrate de potasse pur; il est soluble dans 15 parties d'eau bouillante et seulement dans 60 parties d'eau froide. Maintenant il s'agit de séparer l'acide tartrique; pour cela on verse par petites portions, dans une dissolution bouillante de crème de tartre, de la craie finement pulvérisée : il se forme alors du tartrate de chaux insoluble qui se précipite, et un tartrate neutre de potasse qui reste dissous. On filtre, puis dans la liqueur filtrée qui contient le tartrate neutre de potasse, on verse une solution concentrée de chlorure de calcium. Il se produit un nouveau précipité de tartrate de chaux, et la liqueur retient du chlorure de potassium en dissolution. On recueille ce nouveau précipité sur un filtre, on l'ajoute au précipité déjà obtenu et on fait bouillir le tout avec une quantité suffisante d'acide sulfurique étendu. Il se forme alors du sulfate de chaux qui, étant peu soluble, se dépose, et de l'acide tartrique qui reste en dissolution; on filtre le liquide, on le fait concentrer jusqu'à consistance de sirop. Enfin on l'abandonne dans une étuve, où il ne tarde pas à déposer de

gros cristaux d'acide tartrique qu'on appelait autrefois *sel acide de tartre*.

Propriétés. — L'acide tartrique cristallise en gros cristaux rhomboïdaux obliques ; ces cristaux présentent souvent des facettes hémiédriques, ils sont inaltérables à l'air, ils se dissolvent dans environ la moitié de leur poids d'eau froide, et plus abondamment encore dans l'eau bouillante. Ils se dissolvent encore dans l'alcool, mais non dans l'éther.

La solution aqueuse d'acide tartrique se remplit de moisissures quand on la conserve pendant longtemps. L'acide tartrique fond entre 170 et 180 degrés, l'action de la chaleur le convertit en plusieurs produits que nous étudierons plus loin. Lorsqu'on le chauffe à l'air sur une lame de platine, il fond, se boursoufle et prend feu, en répandant une forte odeur de caramel.

L'acide sulfurique concentré décompose l'acide tartrique à chaud : il se dégage de l'oxyde de carbone et de l'acide sulfureux. A la fin de l'opération il se dégage aussi de l'acide carbonique, et ce mélange noircit. Chauffé en présence de l'eau avec un grand nombre de réactifs oxydants, tels que le bichromate de potasse, le peroxyde de manganèse, le peroxyde de plomb, le minium, l'acide tartrique se convertit en acide carbonique et en acide formique. La solution d'acide tartrique réduit à l'ébullition l'azotate d'argent, le chlorure d'or et le bichlorure de platine. Chauffé avec l'acide azotique il donne l'acide oxalique.

Lorsqu'on le chauffe avec l'hydrate de potasse, il se dédouble en acide oxalique et acide acétique.

La solution d'acide tartrique précipite en blanc l'eau de chaux, l'eau de baryte et l'eau de strontiane. Un excès d'acide redissout les précipités.

Cette solution précipite aussi l'acétate de plomb ; elle ne précipite la solution de chlorure de calcium qu'autant qu'on neutralise la liqueur par l'ammoniaque ; elle forme dans les solutions concentrées de sel de potasse un précipité blanc, grenu, de tartrate acide de potasse. Ce précipité ne se forme bien que par l'agitation.

Lorsqu'on ajoute un excès d'acide tartrique à une solution

de sel ferrique et qu'on verse ensuite de la potasse dans la liqueur, il ne se forme point de précipité d'hydrate ferrique. H. Rose a mis à profit cette réaction pour séparer l'oxyde ferrique de certains autres oxydes, dont la précipitation n'est pas empêchée par l'acide tartrique.

Action de la chaleur sur l'acide tartrique. — L'acide tartrique fond entre 170 et 180 degrés ; il se convertit alors, lorsque l'action de la chaleur n'est pas prolongée en un acide isomérique avec l'acide tartrique, et qu'on a nommé *métatartrique*. Ce corps possède l'apparence de la gomme et devient peu à peu opaque et cristallin : il est déliquescent, sa solution dévie à droite le plan de polarisation. Ses sels possèdent la même composition que les tartrates, mais ils diffèrent par leurs formes cristallines.

L'ébullition les convertit en tartrates.

Lorsqu'on maintient l'acide tartrique pendant quelque temps en fusion, il perd de l'eau, sans se boursoufler ; il se forme un acide que M. Fremy a distingué sous le nom d'acide *tartralique*.

Il résulte de la déshydratation de deux molécules d'acide tartrique : aussi M. Hugo Schiff l'a-t-il nommé acide *ditartrique*.

Lorsqu'on chauffe à feu nu, pendant quatre à cinq heures, 15 à 20 grammes d'acide tartrique pulvérisé, il se boursoufle considérablement (Fremy) et l'on obtient une masse spongieuse, jaunâtre, déliquescente, très-soluble dans l'eau, et qui constitue l'*acide tartrique anhydre*. Ce corps peut s'unir aux oxydes pour former de véritables sels. On connaît deux combinaisons dérivées de l'acide tartrique. L'une d'elles constitue un véritable acide : aussi l'a-t-on nommé acide *tartrélique* (Fremy) ou *isotartridique* (Schiff).

L'acide tartrique est fortement pyro-électrique. Les moyens les plus grossiers pour constater telle ou telle électricité permettent de voir que les cristaux d'acide tartrique se chargent des deux électricités lorsqu'on les chauffe et qu'on les refroidit. Si l'électroscope est très-sensible, on peut reconnaître que la chaleur de la main accuse déjà les pôles. Par refroidissement, c'est le côté droit du cristal qui se charge d'électricité positive, et le

côté gauche, d'électricité négative. Par échauffement, c'est le contraire.

Acide tartrique gauche ou lévoracémique. — La matière première qui sert à préparer l'acide tartrique gauche est le paratartrate double à base de soude et d'ammoniaque.

Si l'on sature des poids égaux d'acide paratrartique par de la soude et de l'ammoniaque, et qu'on mêle les liqueurs neutres, il se dépose par refroidissement, ou par évaporation spontanée, un sel double en cristaux d'une grande beauté, et qu'on peut obtenir en trois ou quatre jours avec des dimensions considérables. M. Pasteur, en regardant avec attention les cristaux qui se déposent dans cette opération, a reconnu qu'il y a deux sortes de cristaux, les uns hémièdres à droite, les autres hémièdres à gauche, et exactement en même poids, quelle que soit l'époque de la cristallisation. La solution des cristaux hémièdres à droite dévie à droite le plan de polarisation; celle des cristaux hémièdres à gauche dévie à gauche le plan de polarisation, de la même quantité absolue toutes deux; et à part la disposition hémiédrique, les deux espèces de cristaux sont d'une identité parfaite sous tous les rapports. On sépare ces deux sels grâce à l'hémiédrie, et on met ensemble les cristaux dont les facettes hémiédriques ont la même orientation. Si l'on fait cristalliser les deux sels, le caractère d'hémiédrie se conserve pour chacun.

M. Pasteur est parvenu à dédoubler l'acide paratartrique au moyen des paratartrates de cinchonicine et de quinicine. Quand on prépare le paratartrate de cinchonicine, il arrive toujours pour une certaine concentration de la liqueur, que la première cristallisation est formée en partie de tartrarte gauche de cinchonicine, le tartrate droit reste dans l'eau mère. Pareil résultat se présente avec la quinicine; seulement, dans ce cas, c'est le tartrate droit qui se dépose le premier. Lorsqu'on mêle des solutions concentrées d'acide tartrique droit et d'acide tartrique gauche. il se forme à l'instant, avec un dégagement sensible à la main, des cristaux abondants d'acide paratartrique ou racémique. C'est de cet acide et de l'acide tartrique inactif que nous allons nous occuper dans le chapitre suivant.

CHAPITRE III

PRÉPARATIONS ET PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE PARATARTRIQUE ET DE L'ACIDE TARTRIQUE INACTIF.

Acide paratartrique. — Cet acide, qu'on nomme aussi acide racémique, a été découvert en 1822 par M. Kestner, fabricant à Thann.

M. Pasteur l'a obtenu en mélangeant des solutions concentrées de poids égaux d'acide tartrique droit et d'acide tartrique gauche. La liqueur s'échauffe et laisse déposer des cristaux d'acide paratartrique. Celui-ci résulte donc de l'union de deux acides isomériques doués de propriétés optiques contraires. Aussi n'exerce-t-il aucune action sur la lumière polarisée : il est optiquement neutre.

M. Pasteur est parvenu à le dédoubler en quelque sorte en ses deux éléments, en employant les procédés suivants :

1° On sature deux parties égales d'acide paratartrique, l'une avec de la soude, l'autre avec de l'ammoniaque; on mêle les solutions et on fait cristalliser. On obtient ainsi de beaux cristaux de deux espèces : les uns portent les facettes hémiédriques à droite, ils constituent le tartrate droit de soude et d'ammoniaque; les autres portent les facettes hémiédriques à gauche, ils constituent le tartrate gauche de soude et d'ammoniaque. On trie ces cristaux et on les purifie par une nouvelle cristallisation. On purifie ensuite chaque sel par l'azotate de plomb et on décompose les précipités plombiques par l'hydrogène sulfuré. M. Pasteur a réussi, d'un autre côté, à convertir en acide paratartrique l'acide tartrique droit et l'acide tartrique gauche. Pour cela il combine l'un et l'autre de ces acides avec la cinchonine, il chauffe le sel cinq à six heures à 170 degrés. Il épuise ensuite, à plusieurs reprises, la masse par l'eau bouillante et précipite la solution filtrée

par le chlorure de calcium ; le dépôt est formé par du paratartrate de chaux.

On retire encore l'acide paratartrique de certains tartres qui en retiennent de petites quantités. On neutralise par la craie les eaux mères provenant de la purification de ces tartres, et l'on décompose par l'acide sulfurique le sel de chaux qui se précipite. La solution acide laisse déposer, par l'évaporation, des cristaux d'acide tartrique et d'acide paratartrique. Ces derniers s'effleurissent et deviennent blancs, ce qui permet de les séparer des cristaux d'acide tartrique ; on les purifie ensuite par de nouvelles cristallisations.

Pour la transformation de l'acide tartrique droit en acide paratartrique, dont le procédé est dû à M. Jungfleisch, je m'en occuperai en détail dans le chapitre suivant.

Propriétés. — L'acide paratartrique cristallise en prismes dissymétriques, transparents, mais qui s'effleurissent à l'air. Ces cristaux renferment deux équivalents d'eau qu'ils perdent rapidement à 100 degrés. Ils se dissolvent dans 57 parties d'eau à 15 degrés, et dans 48 parties d'alcool d'une densité de 0,809.

La solution d'acide paratartrique précipite les solutions de sulfate et d'azotate de chaux, et de chlorure de calcium (l'acide tartrique ne les précipite pas). Ce paratartrate de chaux se dissout dans l'acide chlorhydrique et est immédiatement précipité de cette solution par l'ammoniaque, tandis que dans les mêmes circonstances le tartrate de chaux ne se précipite qu'au bout de quelques heures. Sous l'influence de la chaleur, l'acide paratartrique se comporte comme l'acide tartrique.

D'après une communication faite le 16 mars 1874 par M. Berthelot à l'Académie des sciences, il résulte d'un travail fait par ce chimiste et M. Jungfleisch, que l'acide paratartrique n'existe pas en solution et ne se forme qu'au moment de la cristallisation.

Acide tartrique inactif. — Cet acide ainsi appelé parce qu'il n'exerce aucune action sur la lumière polarisée, a été découvert par M. Pasteur. Il est resté jusqu'à présent fort rare et si peu connu, que sa présence a dû passer inaperçue dans beaucoup de cas.

On l'a d'abord préparé en maintenant quelques heures le paratartrate de cinchonine à 170 degrés; une portion notable de l'acide paratartrique se transforme en acide tartrique inactif.

On l'obtient encore par l'action de la chaleur sur le tartrate de cinchonine, après l'addition du chlorure de calcium. On isole par filtration immédiate le paratartrate de chaux; au bout de vingt-quatre heures il se dépose une nouvelle cristallisation, qui est du tartrate de chaux inactif et pur.

Voici maintenant quel a été le mode opératoire de M. Jungfleisch, pour préparer en grand ce même acide.

Il a chauffé pendant deux jours, non pas à 175 degrés, mais à 165, dans un autoclave, de l'acide tartrique droit additionné d'eau, comme pour préparer de l'acide racémique. Ce dernier ne se trouve dans ce produit qu'en proportion relativement faible, et la plus grande partie de l'acide droit a disparu; on sépare d'abord, autant que possible, l'acide racémique par une première cristallisation, puis on étend d'eau la liqueur et on la divise en deux volumes égaux. L'un est d'abord saturé exactement par de la potasse et ensuite réuni à l'autre, de manière à tout transformer en sel acide. Le tartrate droit et le racémate acide de potasse sont peu solubles dans l'eau, surtout à froid, tandis que le tartrate acide inactif de la même base est très-soluble; les deux premiers sels cristallisent seuls lorsqu'on a évaporé partiellement la liqueur, et le troisième se dépose à son tour quand on laisse refroidir la solution suffisamment concentrée.

C'est un très-beau composé qu'on obtient rapidement pur après quelques cristallisations. Toutefois, il est le plus souvent coloré par des matières provenant de la décomposition d'une petite quantité d'acide tartrique. On ajoute à la solution quelques gouttes d'acétate de plomb, et on sature par de l'hydrogène sulfuré, pour que, le sulfure de plomb entraînant la matière colorante, on obtienne le sel incolore par évaporation de la liqueur filtrée.

L'acide tartrique inactif cristallise parfaitement. Il n'exerce aucune action sur la lumière polarisée, et ne peut, comme l'acide paratartrique, être dédoublé en acide tartrique droit et acide

tartrique gauche. Il donne des sels qui par la beauté de leurs formes ne le cèdent en rien aux tartrates ni aux paratartrates. Nous venons de passer en revue les différentes sortes sous lesquelles se présente l'acide tartrique, nous allons maintenant nous occuper de la transformation de ces acides, les uns dans les autres.

CHAPITRE IV

TRANSFORMATIONS RÉCIPROQUES DES ACIDES TARTRIQUES.

Après que M. Pasteur eut démontré d'une manière évidente que l'acide tartrique existe sous quatre modifications faciles à différencier par leur action sur la lumière polarisée, il lui vint à l'idée de transformer ces divers acides tartriques les uns dans les autres.

Il chauffa d'abord vers 170 degrés de l'acide tartrique avec de la cinchonine; il obtint de l'acide racémique; en un mot, il transforma l'acide droit en acide gauche. Il prépara de même de l'acide droit avec de l'acide gauche; il vit en outre que, dans les deux cas, une petite quantité d'acide inactif prenait naissance. Depuis, M. Dessaignes, en faisant bouillir assez longtemps des solutions d'acide tartrique, obtint un peu d'acide racémique et une petite quantité d'acide tartrique inactif.

Il chauffa ensuite de l'acide tartrique droit durant cinq heures à 170 degrés en vase clos; il obtint une petite quantité d'acide inactif. Il soumit ensuite cet acide inactif à la distillation vers 200 degrés; il eut comme produit de l'acide pyruvique, et comme résidu une faible proportion d'acide racémique.

C'est alors que M. Jungfleisch indiqua une méthode simple, permettant de transformer rapidement, sans employer une substance rare comme la cinchonine, l'acide tartrique droit du commerce en acide racémique, et par suite en acide tartrique gauche. Voici comment opéra M. Jungfleisch :

Il introduisit 30 grammes d'acide tartrique avec 3 ou 4 grammes d'eau dans des tubes résistants scellés à la lampe. Il les chauffa dans un bain d'huile à 175 degrés pendant trente heures. Après refroidissement, il vit que ces tubes contenaient une substance noire, insoluble, et un liquide sirupeux, coloré, laissant

déposer en abondance des cristaux ayant la forme d'aiguilles, qui bientôt se prenaient en masse. Il ouvrit ces tubes, un gaz s'en échappa violemment ; la matière se boursoufla et déborda. Il reprit par l'eau, fit bouillir, filtra et évapora au bain marie. Par le refroidissement, il se forma des cristaux composés d'acide racémique ; et, par une nouvelle cristallisation, il obtint de l'acide racémique blanc et pur.

L'acide racémique ainsi obtenu est identique avec l'acide racémique extrait du tartre du vin.

Ces premières expériences ne satisfirent qu'incomplétement M. Jungfleisch. Il voulut savoir s'il serait possible d'arriver à la transformation complète de l'acide tartrique droit. Il vit alors que la disparition de l'acide tartrique droit est complète lorsqu'on prolonge suffisamment l'action de la chaleur. De plus, en chauffant vers 175 degrés et en vase clos, avec de l'eau, de l'acide racémique et de l'acide tartrique inactif purs, il ne trouva aucune trace d'acide tartrique droit ou gauche dans les produits, un équilibre ne pouvant s'établir que par suite de transformations réciproques. On conçoit dès lors que la disparition de l'acide tartrique droit ne puisse être limitée et doive s'effectuer totalement dans ces conditions.

L'acide tartrique droit disparaissant complétement, M. Jungfleisch rechercha pourquoi l'on ne peut transformer en acide racémique intégralement, et par une seule opération, l'acide tartrique mis en expérience ; il vit que c'est l'acide tartrique inactif qui intervient pour limiter la réaction.

Pour arriver à un résultat satisfaisant, il est nécessaire de chauffer longtemps l'acide tartrique droit en présence de l'eau. Ce corps disparaît alors, et les acides tartrique inactif et racémique prennent naissance. Mais, si on continue l'action de la chaleur à 175 degrés, on n'arrive pas à faire disparaître l'acide tartrique inactif. Si maintenant on reprend par l'eau et si l'on sépare par cristallisation la plus grande partie de l'acide racémique formé. puis enfin si l'on chauffe comme précédemment le résidu contenant de l'acide tartrique inactif, une nouvelle proportion d'acide racémique se produit, en même temps qu'une quantité correspon-

dante d'acide inactif disparaît. Après une deuxième séparation d'acide racémique, le résidu chauffé de nouveau en produit une troisième fois, et ainsi de suite. A un moment donné, il ne s'y forme plus d'acide racémique si l'on enlève, au moins en partie, celui qui se trouve en présence.

De même, en traitant de pareille façon de l'acide inactif, on arrive à des résultats identiques. Il se transforme partiellement en acide racémique dans chaque opération, mais de plus en plus complétement si on répète les traitements.

Réciproquement, si l'on chauffe toujours dans les mêmes conditions de l'acide racémique, il se transforme partiellement en acide inactif, et la production de ce dernier s'arrête à un certain point, quelque temps que l'on prolonge ensuite l'action de la chaleur. Si après avoir fait cristalliser l'acide racémique, on sépare l'eau mère, et par conséquent l'acide inactif qui est moins abondant et très-soluble, puis ajoutant un peu d'eau au produit cristallisé qu'on chauffe de nouveau en vase clos, une nouvelle proportion d'acide inactif se forme, et ainsi de suite ; si l'on opère à une température moins élevée, c'est-à-dire entre 170 et 155 degrés, on observe que la quantité d'acide tartrique inactif, formé ou subsistant, va en augmentant. Le poids de l'eau ajoutée a aussi une action sur l'équilibre qui s'établit.

En résumé, l'acide tartrique inactif et l'acide racémique se transforment réciproquement l'un dans l'autre, et nous voyons que la température, entre autres circonstances, influe sur cette transformation.

CHAPITRE V

SYNTHÈSES DE L'ACIDE TARTRIQUE.

1° *En partant de l'acide succinique* — MM. Perkin et Duppa sont parvenus à préparer l'acide tartrique synthétiquement au moyen de l'acide bibromosuccinique.

On chauffe dans des tubes scellés à la lampe, à 180 degrés, 12 parties d'acide succinique, 33 parties de brome et 11 parties d'eau. Après la réaction, toute la masse s'est transformée en petits cristaux grisâtres. Quand on ouvre les tubes, il s'en échappe des torrents d'acide bromhydrique. On purifie le produit, en le lavant à l'eau, dans le tube même, en ouvrant du côté du tube en pointe effilée, de manière qu'il forme une espèce d'entonnoir. Le produit lavé est ensuite dissous dans l'eau bouillante et traité par le charbon animal. Par le refroidissement, on obtient de grands cristaux très-blancs d'acide bibromosuccinique. Les eaux mères en donnent de nouveau par l'évaporation lente ou par le refroidissement des liquides concentrés à chaud.

Une fois cet acide obtenu, il est facile d'obtenir le bibromosuccinate d'argent. Une ébullition peu prolongée dans l'eau a suffi pour décomposer ce sel, et il s'est formé du bromure d'argent et un acide ayant pour formule $C^8H^6O^{12}$, en un mot de l'acide tartrique. On filtre la solution et on précipite par l'hydrogène sulfuré; on filtre de nouveau et l'on évapore pour chasser l'excès de réactif, on neutralise ensuite au moyen de l'ammoniaque, on chasse l'excès d'ammoniaque par évaporation et on précipite par le chlorure de baryum.

Le tartrate de baryte ainsi obtenu est décomposé par l'acide sulfurique, on n'a ensuite qu'à évaporer la solution et on obtient des cristaux d'acide tartrique. Cet acide tartrique n'a aucune action sur la lumière polarisée, et, de l'avis de M. Pasteur, ce n'est

pas de l'acide tartrique ordinaire, mais bien de l'acide paratartrique.

2° *En partant du gaz oléfiant.* — C'est à M. Jungfleisch que nous devons cette admirable synthèse ; je vais donc le suivre pas à pas dans les différentes phases de son travail. Il n'a pas mis en œuvre moins de 3800 grammes de bibromure d'éthylène parfaitement pur, qu'il a transformé par portion de 300 grammes en dicyanure d'éthylène, au moyen du cyanure de potassium. Il a ensuite changé ce cyanure en acide succinique, d'après la méthode de Maxwell Simpson.

Après la séparation du bromure de potassium formé, le produit d'une première opération ayant été traité par la potasse, la réaction n'était pas terminée après huit jours d'ébullition, et le dégagement d'ammoniaque était encore sensible. M. Jungfleisch a alors traité le dicyanure d'éthylène par de l'acide azotique, ce qui a donné lieu à de l'acide succinique pur et bien cristallisé. Il a alors changé ce corps en acide bibromé d'après le procédé indiqué par M. Kékulé, c'est-à-dire en chauffant en vase clos à 130 degrés de l'acide succinique avec de l'eau et du brome. Après refroidissement, il a séparé l'acide bibromé incolore et cristallisé de la liqueur aqueuse.

M. Jungfleisch, au lieu d'opérer exactement comme MM. Perkin et Duppa, a saturé, d'une façon complète, par de la soude, l'acide bibromosuccinique, puis il a ajouté en excès du nitrate d'argent à la liqueur et porté le tout à l'ébullition, jusqu'à ce que le précipité fût complétement transformé en bromure d'argent ; ce qui correspond à la cessation de tout dégagement gazeux. Il a précipité alors par de l'acide chlorhydrique l'argent tenu en dissolution, et filtré. Le liquide obtenu, réuni aux eaux de lavage du résidu argentique, est neutralisé par l'ammoniaque, puis rendu franchement acide par l'acide acétique, et additionné d'un sel de chaux ; ce liquide, dis-je, a donné dans les vingt-quatre heures un dépôt cristallin et incolore de tartrate de chaux.

M. Jungfleisch, en opérant ainsi sur une quantité totale de 427 grammes d'acide succinique provenant de l'éthylène, a obtenu 62 grammes de tartrarte de chaux incolore et cristallisé.

Le tartrate de chaux obtenu par ce procédé est identique avec celui fait au moyen de l'acide succinique du commerce. C'est un mélange de racémate et de tartrarte inactif de chaux, le tartrate décomposé par l'acide sulfurique, et la solution filtrée et évaporée, donnent des cristaux très-beaux d'acide tartrique. En résumé, l'acide tartrique provenant du gaz oléfiant jouit des mêmes propriétés que l'acide tartrique d'origine naturelle ; il peut engendrer directement ou indirectement les acides tartriques droit et gauche symétriques entre eux et doués du pouvoir rotatoire.

CHAPITRE VI

ÉLECTROLYSE DE L'ACIDE TARTRIQUE

En 1849, M. Kolbe, le premier, en voulant isoler certains radicaux dans les acides organiques, se servit de l'électrolyse pour arriver à son but.

Plus tard, MM. Brasier et Gossleth soumirent à l'action du courant électrique l'œnanthylate de potassium. M. Bouis, vers la même époque, isola de la même façon le capryle.

En 1855, M. Wurtz chercha, à l'aide du courant, à préparer des carbures mixtes analogues aux éthers mixtes de M. Williamson. Récemment M. Kékulé soumit à l'électrolyse les acides succinique, fumarique, maléique et bromacétique.

Encouragé par ces essais, M. E. Bourgoin, pendant le cours de l'année 1868, croyant avec raison que de nouvelles études électrolytiques n'étaient pas sans importance, entreprit celle des acides organiques et de leurs sels, et arriva à démontrer d'une façon évidente, que l'action du courant électrique est « unique, fondamentale, qu'il s'agisse des acides ou des sels, soit minéraux, soit organiques ».

C'est donc à M. Bourgoin que j'emprunte les détails qui vont suivre sur l'électrolyse de l'acide tartrique, qui seul ici doit nous occuper.

Une solution concentrée et faite à froid d'acide tartrique donne dès le début au pôle positif un gaz dans lequel domine l'acide carbonique.

Vol. gaz	158	$C^2O^4 = 141$
Après l'action de la potasse	17	
— de l'acide pyrogallique	13,5	$O^2 = 3,5$
— du chlorure de cuivre acide	2,5	$C^2O^2 = 11$

$C^2O^4 = 89,2$
$C^2O^2 = 6,9$
$O^2 = 2,2$
$Az = 1,7$

La nature du gaz ne change pas les jours suivants ; seulement CO et O augmentent peu à peu jusqu'au troisième jour, comme on peut le voir ci-après :

	Après 48 heures.	Après 72 heures.
C^2O^4	82	72
C^2O^2	10,6	19,2
O^2	6,6	8,1
Az	0,9	0,7

L'azote provient ici d'une petite quantité d'air dont il est difficile de purger complétement les compartiments électrolytiques.

A partir de ce moment le dégagement s'accélère notablement, et le gaz du pôle positif est surtout constitué par CO^2, comme l'indique l'analyse suivante :

Vol. gaz	228	$C^2O^4 = 217,5$
Après l'action de KO	10,5	
— ac. pyrogallique	»	$C^2O^2 = 9,5$
— chlorure acide	0,5	

La quantité d'oxyde de carbone diminue encore, et après le cinquième jour on recueille de l'acide carbonique sensiblement pur.

M. Bourgoin arrête alors l'expérience et procède à l'examen des liquides électrolytiques.

Des dosages indiquent que les deux pôles ont perdu une certaine quantité d'acide, mais ils ne peuvent donner la valeur exacte des pertes éprouvées près du pôle positif. Sachant par expérience que l'acide acétique libre ne s'électrolyse qu'avec une

certaine difficulté, M. Bourgoin a pensé que, si la réaction s'effectuait comme avec les tartrates, on devrait avoir de l'acide acétique au pôle positif. Cette prévision a été confirmée par l'analyse : le compartiment positif renfermait une quantité considérable d'acide acétique.

En résumé, l'acide tartrique libre fournit à l'électrolyse les mêmes résultats que les tartrates alcalins, et sa décomposition électrolytique doit s'exprimer par l'équation suivante, de la même manière qu'un acide minéral, l'acide sulfurique, par exemple :

$$C^8H^6O^{12} = \underbrace{C^8H^4O^{10} + O^2}_{\text{Pôle positif.}} \quad \underbrace{+ H^2}_{\text{Pôle négatif.}}$$

Tandis que l'hydrogène se dégage au pôle négatif, au pôle positif on observe deux séries de réactions :

1° Une partie des éléments de l'acide tartrique anhydre reproduit par hydratation l'acide tartrique ordinaire :

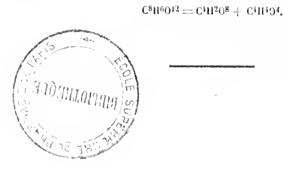
$$C^8H^4O^{10} + H^2O^2 = C^8H^6O^{12}.$$

2° L'autre partie s'oxyde sous l'influence de l'oxygène pour donner de l'acide carbonique et de l'acide acétique

$$C^8H^4O^{10} + O^2 = 2C^2O^4 + C^4H^4O^4.$$

Cette réaction peut être rapprochée du mode de dédoublement qu'éprouve l'acide tartrique sous l'influence des alcalis, l'acide tartrique pouvant se scinder en acide oxalique et en acide acétique :

$$C^8H^6O^{12} = C^4H^2O^8 + C^4H^4O^4.$$



BIBLIOGRAPHIE

ANNALES DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE.

1re série (jusqu'en 1815).

VESDRUMB. Acide tartreux, t. IV, p. 293.
VAUQUELIN. Analyse du tamarin, t. V, p. 92.
K. MULLER. Préparation de l'acide tartreux, t. VI, p. 38.
VOGLER. Décoloration de l'acide tartreux par le charbon, t. XII, p. 222.
ZOBEL. Préparation de l'acide tartrique, t XXVI, p. 300.
BOUILLON-LAGRANGE. Réformes pharmaceutiques, t. XXXIII, p. 264.
LOWITZ Préparation de l'acide tartreux, t. XXXIII, p. 477.
BERTHOLLET. Sur les affinités, t. XXXVII, p. 161.
THENARD. Observation sur l'acide tartreux, t. XXXVIII, p. 30, et t. XLI, p. 38-43.
KLAPROTH. Action sur le fer en présence des alcalis, t. XLIV, p. 131, et t. LVI.
VAUQUELIN. Macération des raisins, t. LXII, p. 173.
SLAFF. Sur les affinités, t. LXXVII, p. 266.

2e série (à partir de 1816).

FABRONI. Nouveau procédé d'extraction, t. XXV, p. 9.
HENRI ROSE. Son influence sur la précipitation des sels, t. XXIII, p. 256.
PÉCLET. Forme cristalline, t. XXXI, p. 79.
BERZELIUS. Composition de l'acide racémique, t. XLVI, p. 113-136.
BRACONNOT. Sur une modification isomérique de l'acide tartrique, t. XLVIII, p. 29.
TROMSDORFF. Action de l'acide tartrique sur l'alcool, t. LXII, p. 57.
— Action de l'acide tartrique sur l'esprit de bois, t. LXII, p. 77.
FREMY. Action de la chaleur, t. LXVIII, p. 353-381.

3e série (1842 à 1864).

Biot. Action de l'acide tartrique sur l'eau et les différents autres corps, t. X, p. 385.
— Action de l'acide tartrique en présence de l'acide borique, t. II, p. 82.
Pasteur. Rapport de Biot sur les recherches de M. Pasteur, t. XXXIII, p. 99.
Biot. Propriétés de l'acide tartrique en fusion, t. XXVIII, p. 351.
— État moléculaire de l'acide tartrique en fusion, t. XXIX, p. 35, 45, 341.
Pasteur. (Recherches de M.), t. XXIV, p. 442.
— Recherches sur les deux acides qui composent l'acide racémique, t. XXVIII, p. 56.
Fremy. Acide tartralique, t. XXXI, p. 325-329.
— Acide tartrélique, t. XXXI, p. 346.
— Acide tartramique, t. XXXVIII, p. 454.
— Acide tartramilique, t. XLIV, p. 245.
— Propriétés optiques des acides lévo- et dextrotartrique, t. XXXIII, p. 417.
Biot. Son action sur le plan de polarisation, t. XXXVI, p. 264, et t. LIX, p. 229.
— Anilides tartriques, t. XLIV, p. 243.
— Emploi de l'acide tartrique pour séparer les oxydes de cadmium et de zinc, t. LII.
— Sur les combinaisons avec les matières sucrées, t. LIV, p. 74.
— Fabrication de l'acide tartrique par l'industrie de la baryte, t. LIV, p. 397.
— Variabilité de son pouvoir rotatoire, t. LIV.
— Son oxydation par le permanganate de potasse, t. LV, p. 391.
Liebig. Sur sa formation au moyen de la gomme et du sucre de lait, t. LVIII, p. 449.
— Transformation des acides succiniques bromés en acide tartrique, t. LX, p. 119, 127, 134.
Pasteur. Remarques sur l'acide tartrique, t. LXI, p. 484.
— Application à la photographie, t. LXII, p. 205.
— Purification de l'acide tartrique, t. LXV, p. 397-407.
Schiff. Recherches sur l'acide tartrique, t. LXIX, p. 257-269.
— Influence du magnétisme sur le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique, t. LXIX, p. 476.

4e série (depuis 1864).

Carius. Sur les acides citratartrique et citramalique, t. I, p. 492.
Bussy et Buignet. Recherches de l'action réciproque de la crème et du sulfate de chaux sur les vins plâtrés, t. II, p. 457.
Schoyen. Sur une nouvelle isomérie de l'acide tartrique, t. IV, p. 497.
Berthelot et de Pleurien. Dosage de l'acide tartrique, de la crème de tartre et de la potasse dans les vins, t. V, p. 177.

Wyrouboff. Sur les propriétés optiques de quelques nouveaux tartrates, t. X, p. 455.
Perkin. Sur la basicité de l'acide tartrique, t. XI, p. 494.
Bourgoin. Électrolyse de l'acide tartrique, t. XIV, p. 214.
Carius. Transformation de la benzine en acide paratartrique, t. XVIII, p. 425.

BULLETIN DE PHARMACIE (1809).

Destouches. Sur la cause de la solubilité de l'acide tartreux par l'acide boracique, t. I, p. 468.
Kopp. Emploi de l'acide tartrique pour découvrir la potasse, t. II, p. 265.

JOURNAL DE PHARMACIE.

1re série (depuis 1815).

Trammdorff. Action de l'acide tartrique sur l'alcool, t. I, p. 215.
Thévenin. Discussion sur l'acide tartrique, sa combinaison avec l'acide borique, t. II, p. 420.
Desveaux. Classification de l'acide tartrique, t. II, p. 444.
Vogel. L'acide tartrique ne se combine pas avec l'acide borique, t. III, p. 4.
Wan-Mons. Action de l'acide tartrique sur les sels, t. V, p. 453.
Robiquet. Note sur la préparation de l'acide tartrique, t. IX, p. 330.
Soubeiran. Action réciproque de l'acide tartrique sur l'acide borique, t. X, p. 395.
Prout. Composition élémentaire de l'acide tartrique, t. XIV.
Desfosses. Extraction de l'acide tartrique, t. XV, p. 613.

2e série.

Braconnot. Modification isomérique de l'acide tartrique, t. XVIII, p. 195.
Soubeiran et Capitaine. Observation sur l'acide tartrique, t. XXV, p. 737.
Berzelius. Sur l'acide tartrique, t. XXVI, p. 129.
Guérin Vary. Acides tartrique et paratartrique, t. XXII, p. 438.

3e série.

La Prevostaye. Acides tartrique et paratartrique, t. I, p. 40.
Fremy. Action de la chaleur, t. XIX, p. 81.
— Transformation des acides tartrique et malique en acide succinique, t. XXXVII, p. 387.

4e série.

SCHOYEN. Isomérie de l'acide tartrique, t. I, p. 79.
BUSSY et BUIGNET. Action de l'acide tartrique sur le sulfate neutre de potasse, t. II, p. 45.
GAL et GAY-LUSSAC. Sur quelques composés homologues de l'acide tartrique, t. XIII, p. 132.
JUNGFLEISCH. Acide tartrique droit, sa transformation en acide racémique, t. XVI, p. 250.
JUNGFLEISCH. Transformation réciproque des acides tartrique inactif et racémique, t. XVII, p. 97.
JUNGFLEISCH. Sur la synthèse des acides tartriques droit et gauche en partant du gaz oléfiant, t. XVII, p. 177.

Vu bon à imprimer,
Le Directeur,
A. CHATIN.

Vu et permis d'imprimer,
Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,
A. MOURIER.



PARIS. — IMPRIMERIE DE E. MARTINET, RUE MIGNON, 2